

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-216933

(43)Date of publication of application : 19.08.1997

(51)Int.Cl.

C08G 59/24

C08G 59/62

C08K 3/36

C08L 63/00

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 08-045511

(71)Applicant : TOSHIBA CHEM CORP

(22)Date of filing : 07.02.1996

(72)Inventor : OKAMOTO MASANORI

## (54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND SEALED SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin compsn. improved in moldability and resistances to moisture and soldering heat by compounding a specific anthracene epoxy resin, a phenol resin, a silane coupling agent, a fused silica powder, and a cure accelerator.

SOLUTION: This compsn. is prepd. by compounding an anthracene epoxy resin represented by the formula (wherein R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> are each CmH<sub>2m+1</sub>; and (m) is 0, 1, or higher), a phenol resin having at least two phenolic hydroxyl groups reactive with epoxy groups of the former resin, a silane coupling agent represented by the formula: R<sub>5</sub>-CnH<sub>2n</sub>-Si(OR<sub>6</sub>)<sub>3</sub> (wherein R<sub>5</sub> is a group of atoms contg. an epoxy group; R<sub>6</sub> is methyl or ethyl; and (n) is 0, 1, or higher), 25-90wt.% fused silica powder having a particle size of 150μm or lower and an average particle size of 30μm or lower, and a cure accelerator.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-216933

(43) 公開日 平成9年(1997) 8月19日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/24	NH Q		C 0 8 G 59/24	NH Q
59/62	N J R		59/62	N J R
C 0 8 K 3/36	N K X		C 0 8 K 3/36	N K X
C 0 8 L 63/00	N J W		C 0 8 L 63/00	N J W
H 0 1 L 23/29			H 0 1 L 23/30	R
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-45511

(22) 出願日 平成8年(1996) 2月7日

(71) 出願人 390022415

東芝ケミカル株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

(72) 発明者 岡本 正法

埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケ

ミカル株式会社川口工場内

(74) 代理人 弁理士 諸田 英二

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物および半導体封止装置

(57) 【要約】

【課題】 吸湿による影響が少なく、特に半田浴浸漬後の耐湿性、半田耐熱性、成形性、流動性に優れ、封止樹脂と半導体チップあるいは封止樹脂とリードフレームとの間の剥がれや内部樹脂クラックの発生がなく、また電極の腐蝕による断線や水分によるリーク電流の発生もなく、長期信頼性を保証できるエポキシ樹脂組成物および半導体封止装置を提供する。

【解決手段】 (A) アントラセン型エポキシ樹脂、

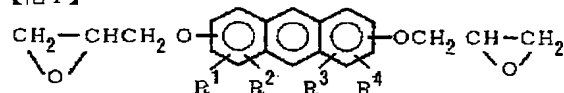
(B) フェノール樹脂、(C) エポキシ基を含有するシランカップリング剤、(D) 溶融シリカ粉末および

(E) 硬化促進剤を必須成分とし、全体の樹脂組成物に対して前記(D)の溶融シリカ粉末を25~90重量%の割合で含有してなるエポキシ樹脂組成物であり、また、このエポキシ樹脂組成物の硬化物によって、半導体チップを封止した半導体封止装置である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 次の一般式に示されるアントラセン型エポキシ樹脂、

## 【化 1】



(但し、式中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は同一又はたがいに異なる C<sub>m</sub> H<sub>2m+1</sub> 基を、m は 0 又は 1 以上の整数を表す)

(B) フェノール樹脂、(C) 次の一般式で示されるエポキシ基を有するシランカップリング剤、

【化 2】 R<sup>5</sup> - C<sub>n</sub> H<sub>2n</sub> - Si (OR<sup>6</sup>)<sub>3</sub>

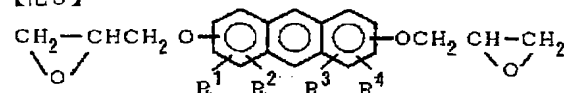
(但し、式中 R<sup>5</sup> はエポキシ基を有する原子団を、R<sup>6</sup> はメチル基又はエチル基を、n は 0 又は 1 以上の整数をそれぞれ表す)

(D) 最大粒径が 150 μm 以下の溶融シリカ粉末および

(E) 硬化促進剤を必須成分とし、全体の樹脂組成物に対して前記 (D) の溶融シリカ粉末を 25~90 重量% の割合で含有してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 次の一般式に示されるアントラセン型エポキシ樹脂、

## 【化 3】



(但し、式中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は同一又はたがいに異なる C<sub>m</sub> H<sub>2m+1</sub> 基を、m は 0 又は 1 以上の整数を表す)

(B) フェノール樹脂、(C) 次の一般式で示されるエポキシ基を有するシランカップリング剤、

【化 4】 R<sup>5</sup> - C<sub>n</sub> H<sub>2n</sub> - Si (OR<sup>6</sup>)<sub>3</sub>

(但し、式中 R<sup>5</sup> はエポキシ基を有する原子団を、R<sup>6</sup> はメチル基又はエチル基を、n は 0 又は 1 以上の整数をそれぞれ表す)

(D) 最大粒径が 150 μm 以下の溶融シリカ粉末および

(E) 硬化促進剤を必須成分とし、全体の樹脂組成物に対して前記 (D) の溶融シリカ粉末を 25~90 重量% の割合で含有したエポキシ樹脂組成物の硬化物によって、半導体チップが封止されてなることを特徴とする半導体封止装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐湿性、半田耐熱性、成形性に優れたエポキシ樹脂組成物および半導体封止装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路の分野において、高集積化、高信頼性化の技術開発と同時に半導体装置の

実装工程の自動化が推進されている。例えばフラットパッケージ型の半導体装置を回路基板に取り付ける場合に、従来、リードピン毎に半田付けを行っていたが、最近では半田浸漬方式や半田リフロー方式が採用されている。

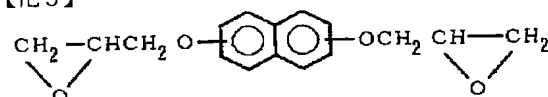
## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂および無機充填剤からなる樹脂組成物によって封止した半導体装置は、装置全体の半田浴浸漬を行うと耐湿性が低下するという欠点があった。特に吸湿した半導体装置を浸漬すると、封止樹脂と半導体チップ、あるいは封止樹脂とリードフレームとの間の剥がれや、内部樹脂クラックが生じて著しい耐湿性劣化を起し、電極の腐蝕による断線や水分によるリーク電流を生じ、その結果、半導体装置は、長期間の信頼性を保証することができないという欠点があった。

【0004】また、よく使用されている下記に示したナフタレン骨格含有エポキシ樹脂は、

## 【0005】

## 【化 5】



従来のノボラック型エポキシ樹脂やビフェニル型エポキシ樹脂に比較すると、靱性値が高いという長所があるもののエポキシ当量が低く、これを用いた樹脂組成物を低吸湿化することが困難であった。本発明は、上記の欠点を解消するためになされたもので、吸湿の影響が少なく、特に半田浴浸漬後の耐湿性、半田耐熱性、成形性、流動性に優れ、封止樹脂と半導体チップあるいは封止樹脂とリードフレームとの間の剥がれや、内部樹脂クラックの発生がなく、また電極の腐蝕による断線や水分によるリーク電流の発生もなく、長期信頼性を保証できるエポキシ樹脂組成物および半導体封止装置を提供しようとするものである。

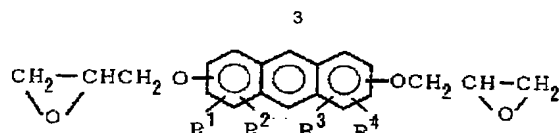
## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的を達成しようと鋭意研究を重ねた結果、特定のエポキシ樹脂、特定のシランカップリング剤を用いることによって、耐湿性、半田耐熱性、成形性等に優れた樹脂組成物が得られることを見だし、本発明を完成したものである。

【0007】即ち、本発明は、(A) 次の一般式に示されるアントラセン型エポキシ樹脂、

## 【0008】

## 【化 6】



(但し、式中、 $R^1 \sim R^4$  は同一又はたがいに異なる  $C_{m+1}H_{2m+1}$  基を、 $m$  は0又は1以上の整数を表す)

(B) フェノール樹脂、(C) 次の一般式で示されるエポキシ基を有するシランカップリング剤、

【0009】

【化7】  $R^5 - C_n H_{2n} - Si(OR^6)_3$

(但し、式中  $R^5$  はエポキシ基を有する原子団を、 $R^6$  はメチル基又はエチル基を、 $n$  は0又は1以上の整数をそれぞれ表す)

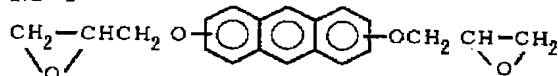
(D) 最大粒径が150  $\mu m$ 以下の溶融シリカ粉末および  
(E) 硬化促進剤を必須成分とし、全体の樹脂組成物に対して前記(D)の溶融シリカ粉末を25~90重量%の割合で含有してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。また、このエポキシ樹脂組成物の硬化物によって、半導体チップが封止されてなることを特徴とする半導体封止装置である。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明に用いる(A)エポキシ樹脂は、前記の一般式化6で示されるものが使用される。具体的な化合物としては、例えば

【0012】

【化8】

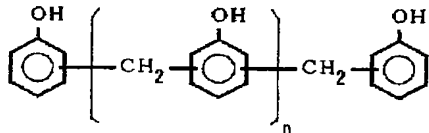


が挙げられる。また、このエポキシ樹脂には、ノボラック系エポキシ樹脂、エピビス系エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂その他の一般の公知のエポキシ樹脂を併用することができる。

【0013】本発明に用いる(B)フェノール樹脂としては、前記(A)のエポキシ樹脂のエポキシ基と反応し得るフェノール性水酸基を2個以上有するものであれば特に制限するものではない。具体的な化合物として例えば

【0014】

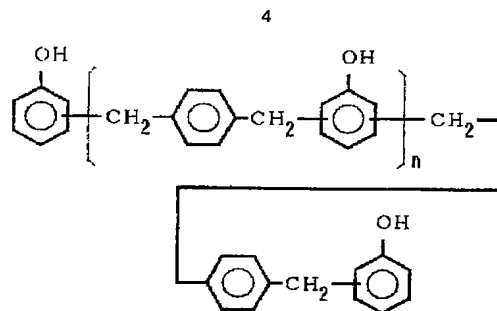
【化9】



(但し、 $n$  は0又は1以上の整数を表す)

【0015】

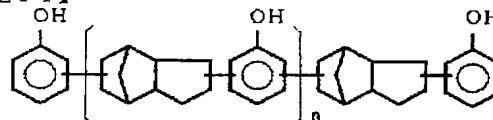
【化10】



10 (但し、 $n$  は0又は1以上の整数を表す)

【0016】

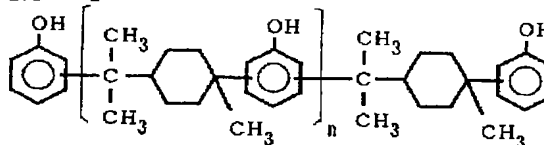
【化11】



(但し、 $n$  は0又は1以上の整数を表す)

【0017】

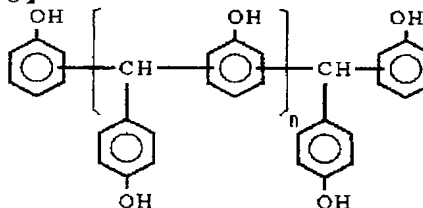
20 【化12】



(但し、 $n$  は0又は1以上の整数を表す)

【0018】

【化13】

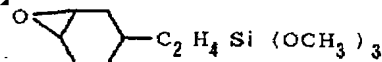


(但し、 $n$  は0又は1以上の整数を表す)等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。

【0019】本発明に用いる(C)エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、前記の一般式化7で示されるものが使用される。具体的なものとして、例えば、

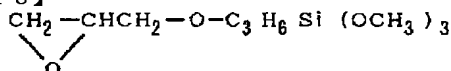
40 【0020】

【化14】



【0021】

【化15】



等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。

【0022】このシランカップリング剤には極微量の有機塩基を添加処理することができる。有機塩基で処理することによって加水分解性を高めることができ、ここで添加処理する有機塩基としてジメチルアミン、ジエチルアミン、ピリジン、キノリン、ピペリジン等の環状有機塩基を挙げることができ、これらは単独又は混合して使用することができる。有機塩基の配合割合は、シランカップリング剤に対して0.05～5重量%の範囲内で使用することが望ましい。この配合量が0.05重量%未満ではシランカップリング剤の加水分解を十分に促進することができず、また、5重量%を超えると耐湿信頼性が低下して好ましくない。

【0023】本発明に用いる(D)溶融シリカ粉末としては、不純物濃度が低く最大粒径が150  $\mu\text{m}$ 以下で、平均粒径30  $\mu\text{m}$ 以下の溶融シリカ粉末が好ましく使用される。平均粒径30  $\mu\text{m}$ を超えると耐湿性および成形性が劣り好ましくない。溶融シリカ粉末の配合割合は、全体の樹脂組成物に対して25～90重量%含有するように配合することが好ましい。その割合が25重量%未満では樹脂組成物の吸湿性が高く、半田浸漬後の耐湿性に劣り、また90重量%を超えると極端に流動性が悪くなり、成形性に劣り好ましくない。これらの溶融シリカ粉末に、シランカップリング剤に有機塩基を添加し、直ちにヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等で処理を行うと均一に表面処理ができ、その効果が十分に発揮できる。

【0024】本発明に用いる(E)硬化促進剤としては、リン系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、DBU系硬化促進剤その他の硬化促進剤等を広く使用することができる。これらは単独又は2種以上併用することができる。硬化促進剤の配合割合は、全体の樹脂組成物に対して0.01～5重量%含有するように配合することが望ましい。その割合が0.01重量%未満では樹脂組成物のゲルタイムが長く、硬化特性も悪くなり、また、5重量%を超えると極端に流動性が悪くなって成形性に劣り、さらに電気特性も悪くなり耐湿性に劣り好ましくない。

【0025】本発明のエポキシ樹脂組成物は、前述した特定のエポキシ樹脂、フェノール樹脂、特定のシランカップリング剤、溶融シリカ粉末および硬化促進剤を必須成分とするが、本発明の目的に反しない限度において、また必要に応じて、例えば天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミド類、エステル類、パラフィン類等の離型剤、三酸化アンチモン等の難燃剤、カーボンブラック等の着色剤、ゴム系やシリコン系の低応力付与剤等を適宜添加配合することができる。

【0026】本発明のエポキシ樹脂組成物を成形材料として調製する場合の一般的な方法は、前述した特定のエポキシ樹脂、フェノール樹脂、シランカップリング剤処理をした溶融シリカ粉末および硬化促進剤その他の成分を

配合し、ミキサー等によって十分均一に混合した後、さらに熱ロールによる溶融混合処理またはニーダ等による混合処理を行い、次いで冷却固化させ適当な大きさに粉碎して成形材料とすることができる。こうして得られた成形材料は、半導体装置をはじめとする電子部品或いは電気部品の封止・被覆・絶縁等に適用すれば優れた特性と信頼性を付与させることができる。

【0027】また、本発明の半導体封止装置は、上述の成形材料を用いて半導体チップを封止することにより容易に製造することができる。封止を行う半導体チップとしては、例えば集積回路、大規模集積回路、トランジスタ、サイリスタ、ダイオード等で特に限定されるものではない。封止の最も一般的な方法としては、低圧トランスファー成形法があるが、射出成形、圧縮成形、注形等による封止も可能である。成形材料で封止後加熱して硬化させ、最終的にはこの硬化物によって封止された半導体封止装置が得られる。加熱による硬化は、150  $^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱して硬化させることが望ましい。

【0028】本発明のエポキシ樹脂組成物および半導体封止装置は、特定のエポキシ樹脂、フェノール樹脂、特定のシランカップリング剤、溶融シリカ粉末および硬化促進剤を用いることによって、樹脂組成物の吸水性を低減し、成形性、流動性、熱機械的特性と低応力性が向上し、半田浸漬、半田リフロー後の樹脂クラックの発生がなくなり、耐湿性劣化が少なくなるものである。

【0029】

【発明の実施の形態】次に本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下の実施例および比較例において「%」とは「重量%」を意味する。

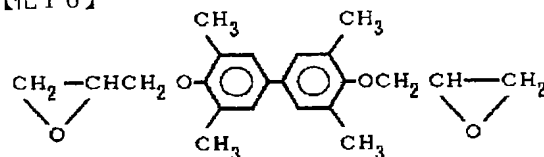
【0030】実施例1

溶融シリカ粉末(最大粒径150  $\mu\text{m}$ 以下)84%をヘンシェルミキサーに入れ、攪拌しながら前述した化15のシランカップリング剤0.4%と、ジエチルアミン $4 \times 10^{-4}$ %とを加えて溶融シリカ粉末の表面処理をした。

【0031】次に前述した化9のアントラセン型エポキシ樹脂1.6%、下記化16に示したビフェニル型エポキシ樹脂4.5%、

【0032】

【化16】



テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂1.5%、前述した化9のフェノール樹脂1.0%、前述した化10のフェノール樹脂4.2%、トリフェニルホスフィン0.2%、カルナバワックス類0.4%、カーボンブラック0.3

％、および三酸化アンチモン2.0％を常温で混合し、さらに70～100℃で混練冷却した後、粉碎して成形材料（A）を製造した。

#### 【0033】実施例2

熔融シリカ粉末（最大粒径150 μm以下）84％をヘンシェルミキサーに入れ、攪拌しながら前述した化15のシランカップリング剤0.4％と、ジエチルアミン $4 \times 10^{-4}$ ％とを加えて熔融シリカ粉末の表面処理をした。

【0034】次に前述した化8のアントラセン型エポキシ樹脂1.6％、実施例1で使用した化16のビフェニル型エポキシ樹脂4.5％、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂1.5％、前述した化9のフェノール樹脂1.0％、前述した化11のフェノール樹脂4.2％、トリフェニルホスフィン0.2％、カルナバワックス類0.4％、カーボンブラック0.3％、および三酸化アンチモン2.0％を常温で混合し、さらに70～100℃で混練冷却した後、粉碎して成形材料（B）を製造した。

#### 【0035】比較例1

熔融シリカ粉末（最大粒径150 μm以下）84％をヘンシェルミキサーに入れ、攪拌しながら前述した化14のシランカップリング剤0.4％と、ジエチルアミン $4 \times 10^{-4}$ ％とを加えて熔融シリカ粉末の表面処理をした。

【0036】実施例1で使用した化16のビフェニル型エポキシ樹脂6.1％、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂1.5％、化9のフェノール樹脂1.0％、前述した化10のフェノール樹脂4.2％、トリフェニルホスフィン0.2％、カルナバワックス類0.4％、カーボン

ブラック0.3％、および三酸化アンチモン2.0％を常温で混合し、さらに70～100℃で混練冷却した後、粉碎して成形材料（C）を製造した。

#### 【0037】比較例2

熔融シリカ粉末（最大粒径150 μm以下）84％をヘンシェルミキサーに入れ、攪拌しながら前述した化14のシランカップリング剤0.4％と、ジエチルアミン $4 \times 10^{-4}$ ％とを加えて熔融シリカ粉末の表面処理をした。

【0038】実施例1で使用した化16のビフェニル型エポキシ樹脂4.5％、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂1.5％、化5に示したナフタレン型エポキシ樹脂1.6％、前述した化9のフェノール樹脂1.0％、前述した化11のフェノール樹脂4.2％、トリフェニルホスフィン0.2％、カルナバワックス類0.4％、カーボンブラック0.3％、および三酸化アンチモン2.0％を常温で混合し、さらに70～100℃で混練冷却した後、粉碎して成形材料（D）を製造した。

【0039】こうして製造した成形材料（A）～（D）を用いて170℃に加熱した金型内にトランスファー注入、半導体チップを封止し硬化させて半導体封止装置を製造した。これらの半導体封止装置について、諸試験を行ったのでその結果を表1に示したが、本発明のエポキシ樹脂組成物および半導体封止装置は、耐湿性、半田耐熱性、成形性に優れており、本発明の顕著な効果を確認することができた。

#### 【0040】

#### 【表1】

（単位）

特性	例		実施例		比較例	
	1	2	1	2	1	2
成形材料	A	B	C	D		
曲げ強さ（kgf/mm <sup>2</sup> ）*1	18.5	18.5	18.0	16.0		
熱膨張係数 $\alpha_1$ （ $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ）*2	0.9	0.9	0.9	1.2		
吸水率（ppm）*3	1500	1400	1500	2200		
半田耐熱性（不良数/試料数）*4	0/30	0/30	0/30	30/30		

\*1：175℃、80kg/cm<sup>2</sup>、2分間のトランスファー成形をして成形品（試験片）をつくり、175℃、8時間の後硬化を行い、JIS-K-6911に準じて試験した。

\*2：\*1と同様な成形品を作り、175℃、8時間の後硬化を行い、適当な大きさの試験片とし、熱機械分析装置を用いて測定した。

\*3、\*4：5.3×5.3mmチップをVQFP（14×14×1.6mm）パッケージに納め、成形材料を用いて175℃、2分間トランスファー成形した後、175℃、8時間の後硬化を行った。こうして得た半導体封止装置を85℃、85％、48時間の吸湿処理した後、増加した重量によって計算した。また、これをエアーフローマシン（Max 240℃）に通し、外部および内部クラックの有無を調査した。

#### 【0041】

【発明の効果】以上の説明および表1から明らかなよう

に、本発明のエポキシ樹脂組成物および半導体封止装置は、耐湿性、半田耐熱性、成形性に優れ、また、薄型パ

ッケージ等の充填性にも優れ、吸湿による影響が少なく、電極の腐蝕による断線や水分によるリーク電流の発

生等を著しく低減することができ、しかも長期間にわたって信頼性を保証することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 L 23/31

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所